

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01G 9/155, 9/038	A1	(11) 国際公開番号 WO00/16354 (43) 国際公開日 2000年3月23日 (23.03.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04983</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月13日 (13.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/260454 1998年9月14日 (14.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) [JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 数原 学 (SUHARA, Manabu) [JP/JP] 〒245-0004 神奈川県横浜市区領家3-22-11 Kanagawa, (JP) 平塚和也 (HIRATSUKA, Kazuya) [JP/JP] 〒221-0863 神奈川県横浜市区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外 (OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> <p><i>same case</i></p> <p><i>date</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LARGE-CAPACITY ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR</p> <p>(54) 発明の名称 大容量電気二重層コンデンサの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for manufacturing an electric double-layer capacitor having a low resistance and a large capacitance of more than 10 F, causing little self-discharging, not degrading in capacitance with time, and hardly undergoing deformation of its cell. The body of the capacitor is so constructed that an anode mainly made of a carbonaceous material having a specific surface of more than 500 m²/g and a cathode are opposed with a separator interposed therebetween. The body is impregnated with a nonaqueous electrolyte. A voltage 1 to 1.5 times the rated voltage is applied in an unsealed state. The body is kept under a low pressure and the case containing the body is sealed, solving the problems.</p>		

(57)要約

低抵抗で10F以上の大容量の電気二重層コンデンサの製造方法に関するものであり、自己放電が少なく、容量の経時的低下が少なく、セルの変形が起こりにくい大容量電気二重層コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

比表面積が500m²/g以上の炭素材料を主体とする正極と負極とをセパレータを介して対向させて素子を形成し、非水系電解液を含浸させ、密閉しない状態で定格電圧の1～1.5倍の電圧を印加し、さらに素子を減圧下に維持し、該素子を収容した容器を密閉することにより、上記課題を解決する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

大容量電気二重層コンデンサの製造方法

技術分野

5 本発明は、低抵抗で、10 F以上の大容量の電気二重層コンデンサの製造方法に関する。

背景技術

従来のパワー用途の低抵抗大容量電気二重層コンデンサは、活性炭粉末を主体とする薄膜状分極性電極材料を集電体上に形成した一対の帯状電極を、セパレータを介して巻回して素子を形成し、この素子に電解液を含浸させて有底円筒型金属容器に収容し、封口部材で容器の開口部を封口している。また、特開平4-154106には、分極性電極を集電体の両面に形成した矩形の正極及び負極を、セパレータを介して複数交互に積層した素子を角型容器に収容し、前記素子に電解液を含浸させ、封口蓋体により密閉した電気二重層コンデンサが記載されている。これらの電気二重層コンデンサの電極には大きな比表面積を有する活性炭が使用されている。

20 活性炭を用いた従来の電気二重層コンデンサでは、使用する溶媒と溶質の選択にもよるが、単位素子あたりの通常の耐電圧が非水系電解液の電気二重層キャパシタで約2.0～2.8 Vである。エネルギーは電圧の2乗に比例するので、より多くのエネルギーを急速に取り出せるように、高電圧印加に対する耐久性の向上と容量密度の増大によりエネルギー密度を高め、かつ内部抵抗を低くして出力密度を高めることが望まれている。またエネルギー保存性の見地より、充電後の電圧保持性を向上させることが望まれている。

25 特開平7-022295には、非水系電解液を用いたコイン型電気二重層コンデンサの製造方法において、容器を封口する前に予備的に2 Vの電圧を印加することにより、充電時に2 Vの電圧を印加しても経時的なセルの厚みの増加及び内部抵抗上昇を抑止できることが記載されている。しかし、この電気二重層コンデンサは内部抵抗が高く容量が小さく、さらに電圧保持性も不十分であり、パワー用途には適応できない。

30 また、特開平5-343263には、硫酸電解液を分極性電極に含浸させ、1 Vの電圧を予備的に印加した後、不活性ガスを注入してから封口すると、リーク電流と内部抵抗を低下でき、かつ容量を増大できることが記載されている。しか

し、この電気二重層コンデンサは水系電解液を用いているため単位素子の使用可能な電圧がたかだか1 Vであり、エネルギー密度が低く電圧保持性も不十分であるので、パワー用途への適用は難しい。

5 これらに対し、本発明者らは特開平10-41199において、定格電圧より少し高い電圧を予備的に印加することにより、電圧保持性に優れ、容量の経時的低下の少ない大容量電気二重層コンデンサを得る方法を提案している。

10 従来、電気二重層コンデンサを大容量化するために、より比表面積の大きな活性炭が使用されてきたが、高電圧を印加すると活性炭の表面官能基、電解液の溶媒の分解、又はコンデンサセル内にわずかに含まれる不純物の分解によりガスが発生する問題がある。特開平10-41199に記載された方法によれば、予備的な電圧印加により電気二重層コンデンサの使用前にガスを発生させ、コンデンサ容器の外部にこのガスを排出できるが、例えば数千時間連続して電圧を印加するなど、長期的にわたって使用すると徐々にガスが発生して容器の内圧が高まり、特に角型のように変形しやすい容器を使用した場合は容器が膨れる問題がある。
15 。そのため、複数のコンデンサを用いてモジュールを構成する場合、容器の変形を考慮する必要がある。

そこで本発明は、長期的に使用しても容器が変形しにくく、また性能的にも安定している、耐電圧の高い大容量の電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

20 発明の開示

本発明は、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料を含む正極と負極とを、セパレータを介して対向させて素子を形成する工程、前記素子に非水系電解液を含浸させた後、正極と負極の間に定格電圧の1～1.5倍の印加電圧を印加する工程、前記素子を減圧状態で維持する工程、前記素子を金属容器に収容する工程、及び前記金属容器を密閉する工程、を含むことを特徴とする大容量電気二重層
25 コンデンサの製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において、定格電圧とは、通常の使用状態において、電気二重層コンデンサの製品としての寿命保証上許容される最高使用電圧をいう。製品として定格電圧が定まっていない場合は、電気二重層コンデンサに60℃で1000時間
30 印加したときにその容量変化率を30%以内に抑えられる最大限の電圧を定格電

圧とみなす。また、本明細書において、素子とは1つの電気二重層コンデンサ容器に収容される、正極と負極をセパレータを介して対向させたものを示すものとし、例えば、正極と負極を複数交互にセパレータを介して積層して容器に収容する場合は、その積層体全体を素子というものとする。

- 5 本発明の製造方法において、素子に対する印加電圧は電気二重層コンデンサの定格電圧の1～1.5倍である。1倍未満であると印加電圧を印加しない場合に比べて電圧保持性の改良効果が少なく、1.5倍を超えると初期容量の低下や内部抵抗の増加を招く。好ましくは1～1.15倍であり、特に1.03～1.12倍が好ましい。
- 10 上記の電圧印加は、35～85℃の温度にて行うことが好ましい。加温しつつ電圧を印加すると、電圧保持性を向上させる効果が高まり、電圧印加時間を短縮できる。35℃未満では加温する効果が小さく、85℃を超えると初期容量が低下し、内部抵抗が上昇する。特に50～70℃が好ましい。
- 15 上記の電圧を印加する時間は2時間以上が好ましく、通常は5～100時間が好ましい。電圧印加時間が短いと、電圧保持性が高まらず、また使用時のガスの発生量が多くてコンデンサ容器の膨れが大きくなりやすい。一方、電圧印加時間が長いと、電気二重層コンデンサの生産性が悪くなる。
- 20 本発明のように製造工程において電圧を印加すると、通常の高比表面積の活性炭等、表面官能基を有する炭素材料を電極とし、非水系電解液を使用する電気二重層コンデンサの場合、CO、CO₂、H₂等のガスが発生する。これらのガスは、炭素材料の表面官能基、電解液の溶媒の分解、又はわずかにセル内に含まれる不純物の分解によるものと思われる。発生したガス、例えばCO₂ガスは電解液中に溶解し、溶解しきれないガス又は溶解できないガスが存在するとコンデンサ容器の内圧が上昇し、その結果容器が膨れる。そのため、本発明では素子に対して密閉していない状態で電圧印加を行うことが好ましい。
- 25 本発明では、通常、電圧印加の工程の後にコンデンサ素子を減圧状態に維持する。具体的には、コンデンサ素子を収容した容器を減圧状態にする。ここでいう容器は、電気二重層コンデンサの金属容器であっても、コンデンサ素子を収容する他の容器であってもよい。他の容器を使用する場合、複数の素子を1つの
- 30 容器のなかで同時に減圧状態に維持することもできる。
- 減圧状態に維持することにより、非水系電解液中に溶解しきれないガスがコン

デンサ素子及び該素子を収容した容器の外部に排出される。このとき、電極の空
隙部やセパレータの空隙部に存在するガスも排出される。それと同時に、電解液
中に溶解している CO_2 等のガスも排出できるため、電解液中にはガスがほとん
ど溶解していない状態となる。

- 5 電気二重層コンデンサ使用時に発生するガスは、大半が CO_2 ガスであり非水
系電解液に溶解できる。したがって、上記の電圧印加及び素子の減圧を行ってい
れば、コンデンサ容器内を大気圧にして使用し、使用している最中にまたガスが
発生しても、このガスはまず電解液中に溶解する。すなわち、本発明の方法で製
造された電気二重層コンデンサを使用した場合、少量のガスが発生しても容器の
10 内圧の上昇は無視できる程度であり、容器は膨れない。したがって電気二重層コ
ンデンサは長期間使用しても内圧が上昇しにくく容器が膨れにくい。

- 本発明では、上記の減圧状態に維持するためにコンデンサ素子を収容した容器
内は、160 mmHg以下の減圧状態とすることが好ましい。十分に減圧されて
いないと、電解液中に溶解したガスを排出できない。特に、10 mmHg以下
15 の減圧状態とすることが好ましい。また、減圧状態に維持する時間としては、電
解液中に溶解したガスが十分に排出されるように、5～120分が好ましい。

- また、本発明では、正極と負極の間に定格電圧の1～1.5倍の印加電圧を印
加する工程と前記素子を減圧状態で維持する工程を、同時に一つの工程として進
行させてもよい。すなわち、素子に対して減圧下で印加電圧を印加する。この方
20 法では、ガスは発生すると同時に素子の外部に除去される。

- 本発明では、電気二重層コンデンサ素子を減圧状態に維持した後、該素子を収
容した状態で金属容器を密閉する段階では、金属容器の内部の圧力を大気圧とす
ることが好ましい。金属容器内は完全に大気圧となっていなくてもほぼ大気圧で
あればよい。素子を金属容器内に収容して減圧状態とした場合であっても、非水
25 系電解液に溶解せずかつ電極と反応しない不活性なガスの注入により前記容器内
をほぼ大気圧に戻すことが好ましい。前記容器内を減圧状態に維持したまま密閉
するには複雑な封口設備が必要とされ、複雑な製造工程が必要とされる。

- 本発明における電気二重層コンデンサは、耐電圧を高めるため電解液の溶媒と
して非水系溶媒が使用される。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレン
30 カーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボ
ネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン及

びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上の溶媒が、化学的及び電気化学的な安定性、電気伝導度及び低温特性の点で好ましい。なかでも、カーボネート系溶媒を主体とする場合、本発明の効果は大きい。

- 5 また電解液の溶質としては、一般式 $R^1R^2R^3R^4N^+$ で表される第4級アンモニウムイオン又は一般式 $R^1R^2R^3R^4P^+$ で表される第4級ホスホニウムイオン（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基）等の第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組み合わせた塩が好ましい。具体的には、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ 等
10 が好ましい。

上記のような電解液を使用する場合、電解液の耐電圧が高いため、定格電圧を2.5～3.3Vとすることができる。そして、この範囲の定格電圧を有する電気二重層コンデンサの素子に製造工程において印加する印加電圧は、2.5～3.5Vであることが好ましい。

- 15 本発明における電気二重層コンデンサの電極は、正極、負極ともに比表面積 $500m^2/g$ 以上の炭素材料を含む電極である。前記炭素材料としては、具体的には、活性炭、ポリアセン、カーボンブラックなどが挙げられ、特に活性炭と電子伝導性を付与するカーボンブラック等の導電材とバインダとで構成され、金属集電体と接合されていることが好ましい。この電極は、例えば、炭素材料、カー
20 ボンブラック及びバインダに若干の溶媒を添加し混合してスラリーとし、金属集電体に塗布又は浸漬し、乾燥し、必要に応じてプレスして、集電体と一体化して形成できる。

- 上記炭素材料は、特に平均粒径が $30\mu m$ 以下で比表面積が $1200\sim3000m^2/g$ であると、電気二重層コンデンサの容量を大きく、かつ内部抵抗を小さくできるので好ましい。
25

- 電極に含まれるバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィンに基づく重合単位と他の単量体に基づく重合単位とからなる共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、及びポリイミド等が好ましく、必要に応じて架橋剤等をさらに加えてもよい。また、スラリーの溶媒としてはバインダを溶解するものが好ましく、N-メチルピロリドン、水、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、メチルエ
30

チルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール等が挙げられる。

また、炭素材料と導電材粉末と、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂粉末とを、溶媒を添加して混練し、圧延してシート状とし、導電性接着剤を介して金属集電体に電氣的に接合して電極を形成する方法が好ましい。
5 この方法で得られる電極を使用すると、容量密度の高い電気二重層コンデンサが得られ、好ましい。

本発明では、10 F以上の大容量の電気二重層コンデンサを得るため、一對の帯状電極をセパレータを介して対向させて巻回し、円筒型の容器に収容する円筒型、又は複数の正極と負極をセパレータを介して交互に積層してなる素子を角型の容器に収容する角型等、電極面積を大きくできる構造であることが好ましい。
10

電極と電氣的に接合するための金属集電体は、電解液に対する耐性があればよく、例えばステンレス鋼、アルミニウム等が好ましく使用できる。金属集電体の形状は箔状、エキスパンドメタル状、繊維焼結体シート状、板状金属発泡体等いずれも使用できる。
15 なかでも厚さ20～100 μ mのアルミニウム箔からなる集電体は、巻回又は積層の工程が容易で好ましい。金属箔を集電体に用いる場合、表面を化学的、電気化学的又は物理的にエッチングして粗面化すると、活性炭電極層と金属箔との密着性が向上し、電気抵抗も低くできるので特に好ましい。

本発明において正極と負極の間に介在させるセパレータとしては、ガラス繊維マット、マニラ麻やクラフトからなるセルロース紙、親水化多孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレン不織布等が挙げられる。また、本発明で使用する容器には、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄又はその合金からなる金属容器が特に好ましい。
20

本発明では、あらかじめ加熱乾燥したシート状電極を正極及び負極とし、正極と負極とをセパレータを介して対向させて巻回又は積層して素子を形成し、120～250℃で真空乾燥して素子中の水分等の揮発分を除去した後、電解液を真空含浸させることが好ましい。含浸させるときの雰囲気温度を40～80℃にすると電解液の粘度が低下し、電解液が速やかに電極に含浸されるので好ましい。電解液の含浸は、素子を金属容器に収容した後でも、素子を金属容器に収容する前でもよい。
25
30

以下、本発明を実施例（例1～2）及び比較例（例3～6）によって具体的に

説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[例 1]

フェノール樹脂を KOH 賦活処理した活性炭粉末（比表面積 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $6 \mu\text{m}$ ）80 重量%、ケッチェンブラック EC10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン粉末 10 重量% からなる混合物にエタノールを添加して混練し、シート状に成形し乾燥して厚さ 0.2 mm のシートを得た。このシートを厚さ $40 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、黒鉛微粉末を含む導電性接着剤を介して接合した後、熱処理して乾燥し、有効電極面 $10 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ の電極を得て正極及び負極とした。なお、この電極の上端には幅 2.5 cm、長さ 4 cm のリード部を設けた。ただし、両端の電極は対極と相対する片面のみに電極シートを接合したものを用いた。

次いで、厚さ $160 \mu\text{m}$ のガラス繊維マット製セパレータを介して正極と負極を交互に 21 枚ずつ積層して素子を形成し、正極リードと負極リードはそれぞれまとめ、電解液の注液口を有する矩形のアルミニウム上蓋に取り付けられた正極端子と負極端子にそれぞれ超音波接合した。素子の両端には絶縁樹脂板を配置し、厚さ 0.7 mm のアルミニウム板からなる高さ 130 mm、幅 82 mm、厚さ 30 mm の有底角型アルミニウム容器に収容し、アルミニウム容器の開口部に前記上蓋を嵌合し接合部をレーザー溶接した。

注液口を開けた状態で上記素子を 180°C で 16 時間真空乾燥し、揮発性不純分を除去した。その後、露点が -50°C 以下の乾燥空気雰囲気中で、 1.5 mol/l の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を含むプロピレンカーボネート溶液の電解液を注液口からこの素子に 50°C にて真空含浸した。次いで正極端子と負極端子の間に 70°C にて直流電圧 2.6 V を 20 時間印加した後、注液口から真空ポンプにつなげて容器内を 0.5 mmHg の減圧状態とし、15 分間その状態を維持した。次いで N_2 ガスを注液口から容器内に注入して容器内を大気圧とし、注液口に安全弁を取り付けて容器を密封し、容量 2500 F、定格電圧 2.5 V の角型電気二重層コンデンサを得た。

この電気二重層コンデンサを定格電圧で充電し、定格電圧を 60°C で 3000 時間印加し続けた後の容量と初期容量の比率を容量維持率 (%) とした。このコンデンサの容量維持率は 87% であった。容器の中央部は最大で 0.6 mm 厚さが増加していた。

[例2]

フェノール樹脂を水蒸気賦活処理した活性炭粉末（比表面積 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ ）7.8重量%、ケッチェンブラックEC14重量%、アブツ化ビニリデン8重量%からなる混合物にN-メチルピロリドンを添加し、混合したスラリーを、表面を粗面化した厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、 180°C で乾燥してロールプレスした後スリットし、幅 100 mm 、長さ 420 mm 、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の2枚の電極シートを得た。

この2枚の電極シートをそれぞれ正極及び負極とし、幅 5 mm 、長さ $150\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ 45 mm のアルミニウムリードをそれぞれ8本接合し、レーヨン製の厚さ $55\text{ }\mu\text{m}$ のセパレータを介して巻回した。正極リード、負極リードはそれぞれ8本ずつまとめて、円形のフェノール樹脂製の上蓋に取り付けられた正極端子及び負極端子に超音波溶接により接合し素子を得た。

この素子を 180°C で16時間真空乾燥し、揮発性不純分を除去した。その後、電解質として 1.5 mol/l の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を含有するプロピレンカーボネート溶液の電解液をこの素子に乾燥空気雰囲気中で 50°C にて真空含浸した。次いで素子の正極端子と負極端子間に 70°C にて直流電圧 2.65 V を20時間印加した。

この素子を高さ 123 mm 、直径 51 mm の円筒型アルミニウム容器に収容し、上蓋をアルミニウム容器の開口部にゴムリングを介して嵌合し、アルミニウム容器上部を折り曲げて封口し、防爆弁を取り付ける小孔に真空ポンプを取り付け、容器内を 1 mmHg まで減圧して、1時間その状態を保った。次いで容器内を乾燥窒素により大気圧までもどし、容量 1750 F 、定格電圧 2.5 V の円筒端子型電気二重層コンデンサを作製し、例1と同様に評価した。容量維持率は83%であった。アルミニウム容器に、膨らみによる変形は認められなかった。

25 [例3]

容器を封口する前に電圧印加を行わなかった他は例1と同様にして電解液を含浸させた素子を 0.5 mmHg の減圧状態に維持し、その減圧状態のまま容器を密閉して容量 2500 F の角型電気二重層コンデンサを作製した。例1と比較するため、例1と同じ電圧（ 2.5 V ）を印加し、例1と同様に評価した。2000時間後において、すでに容量維持率は15%となっていたため、それ以上評価は続けなかった。2000時間後においてアルミニウム容器には膨らみによる変

形が認められ、容器の中央部は厚さが最大で9 mm増加していた。

[例4]

5 容器を封口する前の電圧印加を2.3 Vで行った他は例1と同様にして容量2500 F、定格電圧2.5 Vの角型電気二重層コンデンサを作製し、例1と同様に評価した。容量維持率は71%であった。アルミニウム容器に、膨らみによる変形が認められ、容器の中央部は厚さが最大で3 mm増加していた。

[例5]

10 予備的な電圧印加の後に、アルミニウム容器内を減圧状態にしなかった以外は例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、例1と同様に評価した。容量維持率は85%であった。60℃で2.5 Vの電圧を3000時間印加した後のアルミニウム容器には膨らみによる変形が認められ、容器の中央部は厚さが最大で2 mm増加していた。

[例6]

15 予備的な電圧印加の後に、アルミニウム容器内を減圧状態にしなかった以外は例2と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、例2と同様に評価した。容量維持率は80%であった。アルミニウム容器の底面方向に膨らみによる変形が認められ、底部中央の厚さが1 mm増加していた。

産業上の利用の可能性

20 本発明によれば、耐電圧が高くて容量が大きく、高エネルギー密度であり、電圧保持性が良好で、かつ充電後の容量の経時的低下が少ない大容量電気二重層コンデンサであって、長期的に使用してもセルが変形しにくい電気二重層コンデンサが得られる。

請求の範囲

1. 比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料を含む正極と負極とを、セパレータを介して対向させて素子を形成する工程、前記素子に非水系電解液を会浸させた後、正極と負極の間に定格電圧の $1\sim 1.5$ 倍の印加電圧を印加する工程、
5 前記素子を減圧状態に維持する工程、前記素子を金属容器に収容する工程、及び前記金属容器を密閉する工程、を含むことを特徴とする大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
2. 前記金属容器は、内部の圧力を大気圧にして密閉される請求項1に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
- 10 3. 正極及び負極は、アルミニウム箔からなる金属集電体上に形成されており、前記定格電圧が $2.5\sim 3.3\text{ V}$ であり、かつ前記印加電圧が $2.5\sim 3.5\text{ V}$ である請求項1又は2に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
4. $35\sim 85^\circ\text{C}$ の雰囲気温度にて前記印加電圧が印加される請求項1、2又は3に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
- 15 5. 前記素子は、 160 mmHg 以下の減圧状態に維持される請求項1、2、3又は4に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
6. 前記素子は、前記金属容器に収容された後に減圧状態で維持される請求項1、2、3、4又は5に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
7. 前記素子は、前記金属容器に収容された後に印加電圧を印加される請求項6
20 に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
8. 前記非水系電解液は、溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、メチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上の溶媒である請求項1、2、3、
25 4、5、6又は7に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。
9. 前記非水系電解液は、一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ で表される第4級アンモニウムイオン又は一般式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ で表される第4級ホスホニウムイオン（ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立に炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基）と、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 PF_6^- 又は ClO_4^- のアニオンとを
30 組み合わせた塩を含む請求項1、2、3、4、5、6、7又は8に記載の大容量電気二重層コンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ H01G9/155, H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ H01G9/155, H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-41199, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 February, 1998 (13.02.98), Claims; Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	1-9
Y	JP, 5-343263, A (NEC Corporation), 24 December, 1993 (24.12.93), Claims; Par. Nos. [0004], [0007], [0012] (Family: none)	1-9
A	JP, 9-162082, A (TOYOTA MOTOR CORPORATION), 20 June, 1997 (20.06.97), Claims; Par. No. [0002] (Family: none)	1-9
A	JP, 7-22295, JP (FDK CORPORATION), 24 January, 1995 (24.01.95), Claims (Family: none)	1-9
PA	JP, 11-87195, A (JEOL LTD.), 30 March, 1999 (30.03.99), Claims (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December, 1999 (07.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ H01G9/155, H01G9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁶ H01G9/155, H01G9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-41199, A (旭硝子株式会社), 13.2月.1998 (13.02.98), 特許請求の範囲, 【0013】-【0015】 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 5-343263, A (日本電気株式会社), 24.12月.1993 (24.12.93), 特許請求の範囲, 【0004】, 【0007】, 【0012】 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-162082, A (トヨタ自動車株式会社), 20.6月.1997 (20.06.97), 特許請求の範囲, 【0002】 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.12.99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清



5R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3520

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 箇所の範囲の番号
A	J P, 7-22295, J P (富士電気化学株式会社), 24. 1月. 1995 (24.01.95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
PA	J P, 11-87195, A (日本電子株式会社), 30. 3月. 19 99 (30.03.99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9